

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292741

(P2003-292741A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 81/02		C 0 8 G 81/02	4 J 0 3 1
// (C 0 8 L 67/00 23: 26)		C 0 8 L 23: 26	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-99859 (P2002-99859)

(22) 出願日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(71) 出願人 000231682

新日本石油化学株式会社

東京都港区虎ノ門一丁目2番6号

(72) 発明者 高嶋 務

神奈川県横浜市鶴見区岸谷3-11-2

(72) 発明者 井上 敏夫

神奈川県川崎市高津区久本3-6-4-512

(74) 代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物

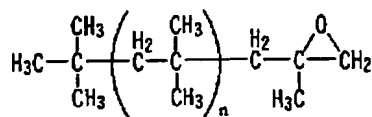
(57) 【要約】

【課題】 強度および耐加水分解性に優れた無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル系樹脂95～55重量部、無機充填剤5～45重量部（両者を合わせて100重量部とする。）および末端にエポキシ基を有する液状ポリブテン0.1～5重量部を熔融混練して無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 熱可塑性ポリエステル９５～５５重量部、無機充填剤５～４５重量部（両者を合わせて１００重量部とする。）および末端にエポキシ基を有する液状ポリブテン０．１～５重量部を熔融混練して得られる無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物。



（式中nは、０～７０の整数である）

【請求項３】 末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンが数平均分子量１００～３，５００の液状ポリブテンから得られたものであることを特徴とする請求項１あるいは請求項２のいずれかに記載の無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項４】 末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンが数平均分子量２００～１，４００の液状ポリブテンから得られたものであることを特徴とする請求項１あるいは請求項２のいずれかに記載の無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物。

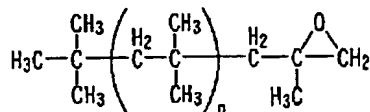
【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】 本発明は強度および耐加水分解性（耐熱老化性）を改良した無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】 熱可塑性ポリエステルは、ガラス繊維等の無機充填剤と加熱熔融混練することにより引張強さ等の強度および荷重たわみ温度等の耐熱性が大幅に改良された無機充填剤配合樹脂組成物が得られることが知られている。そして、その改良効果を高める方法として、シラン系化合物、チタン系化合物等でガラス繊維等の無機充填剤を表面処理する方法が知られており、無水マレイン酸変性ポリオレフィンワックスを併用するとさらにその改良効果を高めることも知られている。しかし、これらはポリエステル／無機充填剤間の界面の相互作用に関するものであり、ポリエステル自体の耐加水分解性（耐熱老化性）を改良することはない。ポリエステル分子内の末端カルボキシル基が加水分解に関与しているので、



（式中nは、０～７０の整数である）

【０００７】 本発明の第３は、本発明の第１または第２において、末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンが数平均分子量１００～３，５００の液状ポリブテンから

【請求項２】 末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンの８０モル％以上が、式（１）の構造を有するものであることを特徴とする請求項１記載の無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物。

【化１】

式（１）

ポリエステルの耐加水分解性（耐熱老化性）を改善するためには別個の技術的手段を講じる必要がある。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の状況に鑑み単一的手段によりポリエステル／無機充填剤界面の相互作用調整とポリエステル自体の耐加水分解性（耐熱老化性）改良を達成し、強度および耐加水分解性に優れた無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物を提供しようとするものである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】 本発明は、熱可塑性ポリエステル、無機充填剤および特定構造のエポキシ基含有液状ポリブテンを熔融混練することにより、ポリエステル中のカルボキシル基の封止とポリエステル／無機充填剤界面の相互作用調整を行うことにより上記課題を解決するものである。

【０００５】 本発明の第１は、熱可塑性ポリエステル９５～５５重量部、無機充填剤５～４５重量部（両者を合わせて１００重量部とする。）および末端にエポキシ基を有する液状ポリブテン０．１～５重量部を熔融混練して得られる無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【０００６】 本発明の第２は、本発明の第１において、末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンの８０モル％以上が、式（１）の構造を有するものであることを特徴とする無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【化２】

式（１）

得られたものであることを特徴とする無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【０００８】 本発明の第４は、本発明の第１または第２

において、末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンが数平均分子量200～1,400の液状ポリブテンから得られたものであることを特徴とする無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】<ポリエステル>本発明に係るポリエステルは熱可塑性ポリエステルであれば特に制限はないが、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート（PCT）、これらをハードセグメントとしポリエーテル、非晶性ポリエステル等をソフトセグメントとする熱可塑性ポリエステルエラストマー、半芳香族液晶ポリエステル、全芳香族液晶ポリエステルを含む。これらの中で、最も効果が得られるのは、テレフタル酸とジオールを主繰返し単位とする結晶性ポリエステル（PET、PBT、PCTなど）である。特に好ましいものは、溶融混練温度が過度に高温になることを避ける観点から、PETおよびPBT、これらをハードセグメントとしポリエーテル、非晶性ポリエステル等をソフトセグメントとする熱可塑性ポリエステルエラストマーであり、特に無機充填剤の補強効果の大きい結晶性ポリエステルが好ましい。

【0010】<無機充填剤>本発明に係る無機充填剤は、ポリエステルの成形性、特性を損なわない範囲で、機械的強度、耐熱性に優れた成形品を得るために配合される無機材料であって、繊維状、粒子状、板状又は中空状の形態に分類される。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などが挙げられる。粒子状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、硅藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他に炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられる。又、中空状充填剤としては、シラスバルーン、金属バルーン、ガラ

スバルーン等が挙げられる。本発明において、特に好ましい無機充填剤はガラス繊維又はカーボン繊維である。

【0011】無機充填剤は、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理をしてもよい。また、これらの無機充填剤は1種又は2種以上併用することができる。さらに無水マレイン酸変性ポリオレフィンワックスを併用することもできる。

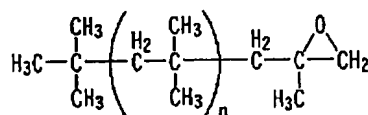
【0012】本発明においては、ポリエステル95～5重量部、無機充填剤5～45重量部の範囲で両者を合わせて100重量部とする。無機充填剤が5重量部未満であると無機充填剤による改良効果が不十分であり45重量部を超えると成形加工性や靱性を害し好ましくない。

【0013】<エポキシ基含有液状ポリブテン>分子鎖の末端にエポキシ基を有する液状ポリブテン（以下「エポキシ基含有液状ポリブテン」という。）は、液状ポリブテンの分子鎖中の末端炭素・炭素二重結合をエポキシ化して得ることができる。原料の液状ポリブテンは、石油精製におけるFCCからのC4留分、ナフサその他の炭化水素の分解で生じるC4留分等であって、イソブチレン、ブテン-1、ブテン-2のほかにはブタン類を含んでいるもの、あるいはC4留分にイソブチレン等を添加して組成を調整したもの、を塩化アルミニウム、3フッ化ホウ素等のフリーデル・クラフツ触媒等で重合して得られるものである。液状ポリブテンの主たる構成単位はイソブチレンに由来するものである。液状ポリブテンの末端部には炭素・炭素二重結合が存在し、その構造はビニル型、ビニリデン型等があるが、本発明の目的にはビニリデン型が好ましい。このような末端ビニリデン基を有する液状ポリブテンの製造法は特開平10-306128号公報等に記載されている。

【0014】エポキシ基含有液状ポリブテンは公知の方法で得ることができる。たとえば、特公昭51-8966号には、液状ポリブテンとn-ヘキサンを攪拌しながら、過酢酸と酢酸ナトリウムを滴下してエポキシ基含有液状ポリブテンを製造する方法が示されている。同様の方法は、欧州特許公開公報EP045749および米国特許第3,382,255号公報等に開示されているが、これらの方法も好ましく使用できる。

【0015】本発明においては、エポキシ基含有液状ポリブテンの80モル%以上が下式（1）であることが好ましい。

#### 【化3】



式(1)

（式中nは、0～70の整数である）

式（1）のエポキシ基含有液状ポリブテンは、実質的に

3級炭素原子を有しないために耐熱劣化性および耐酸化

劣化性に優れ、ポリエステルを融加工温度においても安定であり、長期安定性にも優れる。なお、当該構造を80モル%以上含むエポキシ基含有液状ポリブテンは、特開平10-306128号公報等に記載されている公知の方法、例えばイソブチレン単独またはイソブチレンのほかにブテン-1、ブテン-2等を含むC4留分を、三フッ化ホウ素錯体触媒の存在下に重合するによって得られる。

【0016】本発明においては、エポキシ基含有液状ポリブテンが数平均分子量100~3,500(GPC測定による数平均分子量(ポリスチレン換算値))の範囲内の液状ポリブテンから得られたものであることが好ましい。数平均分子量が100未満であると揮発性が高すぎて攪拌時あるいは溶解時に揮散することがあり、3,500を超えると溶解混練前の攪拌系内での分散、および/または、溶解混練系内での拡散、反応性が十分でなく本発明の効果が十分に得られないことがある。さらに、エポキシ基含有液状ポリブテンの分散・拡散と表面処理・反応性(加水分解)のバランスの点からは、液状ポリブテンの数平均分子量は好ましくは100~1,400の範囲内とし、さらに好ましくは、100~900の範囲内とする。

【0017】エポキシ基含有液状ポリブテンは、通常のアキシラン基(エポキシ基)を含有するポリマー(例えば、特開平10-245475号に例示される。)に比べて、低分子量であるために混合系内での分散あるいは溶解混練系内で拡散が容易なうえ、末端に配置したエポキシ基とポリエステル中のカルボキシル基との反応にポリブテン鎖が立体障害要因としてかかわることがない。したがって、エポキシ基含有液状ポリブテンはポリエステル中のカルボキシル基と容易に反応して、ポリエステルの耐加水分解性を高め、また同様の理由で無機充填剤表面の付着水あるいは表面処理剤と化学的相互作用を生じることができ、充填効果が高まる。

【0018】本発明においては、エポキシ基含有液状ポリブテンをポリエステル95~55重量部と無機充填剤5~45重量部を含む混合物100重量部に対して0.1~5重量部添加して溶解混練する。0.1重量部未満であると効果が十分に得られず、5重量部を超えると成形品においてブリードの問題を生じることがある。なお、最適な混合割合は、ポリエステルと無機充填剤の配合比によって異なるので、上記の範囲内で適宜選定することが必要である。

【0019】<混合・混練>本発明に係るエポキシ基含有液状ポリブテンは液体であるから、そのまま、あるいは、必要に応じて加温または他の溶剤で希釈して、ポリエステル系樹脂等とヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等の攪拌混合機で混合することで溶解混練開始前のポリエステル系樹脂等の表面に容易かつ均一に塗布することができる。なお、エポキシ基含有液状ポリブテン

を、ポンプによる混練機への圧注入あるいは混練機のベント口からの自然滴下等を利用して、ポリエステルの溶解前または後に添加してもよい。

【0020】無機充填剤は、エポキシ基含有液状ポリブテンとポリエステルの混合の際に共存させてもよいし、サイドフィーダーで溶解混練工程の途中から添加してもよい。また、この添加は、エポキシ基含有液状ポリブテンと同時に、または、別個のいずれでもよい。繊維状無機充填剤の開繊等の問題がない限り、無機充填剤、エポキシ基含有液状ポリブテン、ポリエステルの共存させて混合した後に溶解混練を行うのが好ましい。繊維状無機充填剤を使用する場合は、エポキシ基含有液状ポリブテンと混合したポリエステルと無機充填剤とを別個の定量フィーダーから混練機ホッパーに落とし込み、ホッパー下に連結した混合フィーダー(例えば、スパイラル状のスクリュを有するもの。)で緩やかに混合する工程を経由して、スクリュに供給する方法が最も好ましい。

【0021】本発明において、熱可塑性ポリエステル系樹脂とエポキシ基含有液状ポリブテンは該ポリエステルの融点以上、好ましくは融点よりも5~100℃高い温度、特に好ましくは10~60℃高い温度で、溶解混練することで容易に反応する。混練時間は、20秒~10分の間溶解混練することが好ましく、さらに好ましくは30秒~5分、特に好ましくは40秒~3分である。これらの温度・時間の範囲に満たないと反応が十分に進行しないことがあり、超過するとポリエステルの分解や異常反応等を生じ好ましくない。

【0022】なお、溶解混練において、エポキシ基含有液状ポリブテンとポリエステル末端のカルボキシル基との反応、および、エポキシ基含有液状ポリブテンと無機充填剤表面層との反応を促進する目的で、触媒を使用すると本発明の効果を高めることができる。触媒としては、一般にエポキシ類の反応として使用されるものを使用すればよい。例えば、アミン化合物、リン化合物、炭素原子数10以上のモノカルボン酸あるいはジカルボン酸の元素周期律表I-a族あるいはII-a族の金属塩類である。特に好ましくは、トリブチルフォスフィンらトリフェニルフォスフィン等の3価のリン化合物である。これらは2種類以上を併用してもよい。

【0023】溶解混練を実施する機器には何ら制限はなく、加熱設備を装備した溶解混練機器、具体的には、パンバリーミキサー、ロール、単軸混練押出機、2軸混練押出機等の公知の機器を使用することができる。なお、これらの機器は必ずしもペレットを製造する機器中に設けられる必要はなく、モノあるいはマルチフィラメント製造機、容器製造機、シート製造機、射出成形機等の任意の成形機中に設けられたものでもよい。本発明の効果をj得る好ましい方法は、所定の成分をタンブラー又はヘンシェルミキサーのような混合機で均一に混合した後、1軸又は2軸の押出機に供給して30秒以上好ましくは

1分以上熔融混練処理し、ペレットを製造する方法である。

【0024】また、エポキシ基含有液状ポリブテンはポリエステル樹脂の熔融混練温度においては、大気圧あるいは減圧下で十分な揮発性を有するから、混練機の熔融混練工程中、好ましくは、最終工程において開放口を設けることにより、好ましくは、真空ポンプ等で減圧吸引して未反応のエポキシ基含有液状ポリブテンが残存した場合には、これらを一部または全部系外に除去することができ、最終生成物の特性安定化に有効である。

【0025】本発明の無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、核剤、可塑剤、離型剤、顔料、各種エラストマーの如き衝撃改良剤等の添加剤が配合されたものであってもよい。よって、本発明の無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物には、熱可塑性ポリエステル、無機充填材および末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンにこれら以外の成分を配合して熔融混練して得られる組成物を含むものである。

【0026】（実施例）以下、実施例および比較例により本発明を更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

<エポキシ基含有液状ポリブテンの製造>

（製造例1）特開平10-306128号の製造方法によって得られた末端ビニリデン構造を80モル%含有する液状ポリブテン（ $M_n=250$ ）を、特公昭51-8966号の方法に準じて、冷却装置、加熱装置および還流器つき反応容器中に、液状ポリブテンとn-ヘキサンを入れて攪拌しながら、過酢酸（40重量%酢酸溶液）と酢酸ナトリウムの混合物を滴下する。滴下速度および冷却の調節を行って20~30℃で反応させ、滴下終了後攪拌し、ついでn-ヘキサンを減圧蒸留で除き、生成物を水中に注ぎ、エーテル抽出、水および炭酸ソーダによる洗浄、乾燥を経て、エーテルを蒸発除去して、末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンを70重量%含有する混合物を得た。以下、これを「エポキシ基含有液状ポリブテンA」という。

【0027】（製造例2）特開平10-306128号の製造方法によって得られた末端ビニリデン構造を80モル%含有する液状ポリブテン（ $M_n=800$ ）を用い、上記製造例1と同様にして末端にエポキシ基を有する液状ポリブテンを70重量%含有する混合物を製造した。以下、これを「エポキシ基含有液状ポリブテンB」という。

【0028】<無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物の製造>

（実施例1）固有粘度0.9のポリエチレンテレフタレートチップ100重量部を乾燥した後ドラムタンブラーに入れ、エポキシ基含有液状ポリブテンAを5重量部添加して混合した。つづいて、エポキシ基含有液状ポリブ

テンAで被覆されたポリエチレンテレフタレートチップをベルト式定量フィーダーでスクリュウ径46mmφ（ $L/D=36$ ）の2軸熔融混練機のホッパーに投入し、ポリエステルが熔融した下流側のベント口からベルト式定量フィーダーでガラス繊維（6mmのチョップドストランド）を投入した。このときのポリエステルとガラス繊維の比は70重量部：30重量部としたので、両者の和100重量部に対するエポキシ基含有液状ポリブテンAの添加量は3.5重量部となった。バレル最高温度280℃で熔融混練してダイスから押し出し、水冷し、カットする工程でペレット化した。また、ダイス近傍に開放ベント口を設け真空ポンプを運転して揮発分を除去した。また、投入ペレットがホッパー下からスクリュウに搬送されダイスから押し出される時間をカラーペレットで測定したところ40秒であった。

【0029】（実施例2）ポリブチレンテレフタレートペレット（ジュラネックス2000：ポリプラスチック社製）100重量部を乾燥した後ドラムタンブラーに入れ、エポキシ基含有液状ポリブテンBを5重量部添加して混合した。つづいて、エポキシ基含有液状ポリブテンBで被覆されたポリエチレンテレフタレートペレットをベルト式定量フィーダーでスクリュウ径46mmφ（ $L/D=36$ ）の2軸熔融混練機のホッパーに投入し、ポリエステルが熔融した下流側のベント口からベルト式定量フィーダーでガラス繊維（平均長さ6mmのチョップドストランド）を投入した。このときのポリエステルとガラス繊維の比を70重量部：30重量部としたので、両者の和100重量部に対するエポキシ基含有液状ポリブテンBの添加量は3.5重量部となった。バレル最高温度260℃で熔融混練してダイスから押し出し、水冷し、カットする工程でペレット化した。また、ダイス近傍に開放ベント口を設け真空ポンプを運転して揮発分を除去した。また、投入ペレットがホッパー下からスクリュウに搬送されダイスから押し出される時間をカラーペレットで測定したところ40秒であった。

【0030】（比較例1）実施例1において、エポキシ基含有液状ポリブテンを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、ペレットを得た。

（比較例2）実施例2において、エポキシ基含有液状ポリブテンを添加しなかった以外は、実施例2と同様にして、ペレットを得た。

【0031】<試験片の成形>

（実施例1および比較例1）型締め圧60トンの射出成形機のシリンダー温度を後部250℃、中部260℃、前部260℃、ノズル260℃として、射出速度40mm/秒、射出圧力700kgf/cm<sup>2</sup>、射出時間10秒でASTM/D638に準拠した引張試験用試験片を成形した。金型温度は70℃、冷却時間15秒とした。

（実施例2および比較例2）型締め圧60トンの射出成形機のシリンダー温度を後部210℃、中部220℃、

前部240℃、ノズル240℃として、射出速度40mm/秒、射出圧力700kgf/cm<sup>2</sup>、射出時間10秒でASTM/D638に準拠した引張試験用試験片を成形した。金型温度は50℃、冷却時間15秒とした。

【0032】＜引張強さおよび耐加水分解性評価＞比較例の初期引張強さ（ASTM/D638）を100として、オートクレーブ中の100℃沸騰熱水に所定時間浸

漬した後における各試験片の引張強さを相対値で評価した。結果を表1および表2に示す。表1および表2に示した結果から、本発明に係る無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物の強度および耐加水分解性が改良されていることが確認できた。

【0033】

【表1】

ガラス繊維強化ポリエチレンテレフタレート樹脂の引張強さの相対値

組成物	初期値	浸漬24時間後	浸漬48時間後	浸漬72時間後
比較例1	100	95	91	81
実施例1	105	100	95	90

【0034】

【表2】

ガラス繊維強化ポリブチレンテレフタレート樹脂の引張強さの相対値

組成物	初期値	浸漬24時間後	浸漬48時間後	浸漬72時間後
比較例2	100	96	92	82
実施例2	108	102	98	94

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、強度かつ耐加水分解性

に優れた無機充填剤強化ポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB202 CF051 CF061 CF071  
CF081 CF091 CF161 DA017  
DA037 DA077 DA097 DA117  
DC007 DE047 DE117 DE137  
DE147 DE187 DE237 DG047  
DG057 DJ007 DJ017 DJ027  
DJ037 DJ047 DK007 DL007  
EL026 FA047 FA087 FD017  
4J031 AA12 AA25 AA49 AB01 AC04  
AD01 AE03